

Об основных приближениях в теории фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров

С.П.Давтян, А.А.Берлин, А.О.Тоноян

Государственный инженерный университет Армении

375009 Ереван, ул. Теряна, 105, Армения, факс 374(10)54–5843

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (499)137–6711

Рассмотрены основные приближения, используемые в теории фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров, и даны количественные оценки их применимости. Показано, что стационарное состояние в условиях фронтальной радикальной полимеризации выполняется с достаточно высокой точностью. Проведен анализ влияния равновесия полимер–мономер на предельную температуру тепловых полимеризационных автоволн и на глубину превращения. Проанализированы температурные и конверсионные профили для узких и широких реакционных зон, обсуждены результаты исследований, посвященных получению и использованию критериальных условий принципа квазистационарных концентраций в теории фронтальной радикальной полимеризации.

Библиография — 78 ссылок.

Оглавление

I. Введение	234
II. О стационарном состоянии процессов фронтальной полимеризации	235
III. Равновесие полимер–мономер, предельная температура полимеризации и глубина превращения	237
IV. Приближение метода узких зон реакции в теории фронтальной полимеризации	239
V. Анализ конверсионных и температурных профилей при фронтальной радикальной полимеризации	240
VI. О физических предпосылках принципа квазистационарных концентраций	243
VII. Принцип квазистационарных концентраций при радикальной полимеризации в адиабатическом режиме	243
VIII. Принцип квазистационарных концентраций для процессов фронтальной радикальной полимеризации	244

I. Введение

Для химически активных сред разогрев любого локального участка внешним источником тепла приводит к развитию экзотермической реакции. Выделившееся при этом тепло по

механизму теплопроводности передается в соседние слои, где начинается реакция, и таким образом формируется тепловая волна, которая самопроизвольно распространяется по реакционной среде.

Типичными примерами тепловых волн химической природы являются распространение пламени в газах,^{1–4} самораспространяющийся высокотемпературный синтез,^{5–12} волна свечения в твердом азоте,¹³ гетерогенные каталитические реакции на гладкой поверхности¹⁴ и фронтальная полимеризация.^{15–35}

В теории тепловых волн исследуются характер распространения волны, его стационарность, зависимость стационарной скорости и структуры волны от различных макрокинетических факторов, способы инициирования волны, устойчивость, пульсирующие и спиновые режимы, а также существование и единственность тепловых химических волн. Помимо указанных характеристик для процессов фронтальной полимеризации важное практическое значение имеет исследование зависимости глубины превращения, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения образовавшегося полимера от различных кинетических, макро-кинетических и теплофизических параметров.

Необходимо отметить, что по сравнению с традиционными способами получения полимерных материалов и различных композитов на их основе фронтальная полиме-

С.П.Давтян. Член-корреспондент НАН РА, заведующий кафедрой теоретической химии ГИУ Армении.

Телефон: 374(10)56–4012, e-mail: davtyans@seua.am

Область научных интересов: физика и химия высокомолекулярных соединений, макрокинетика полимеризационных процессов, полимерные композитные материалы.

А.А.Берлин. Академик, директор ИХФ РАН.

Телефон: (495)939–7249, e-mail: berlin@chph.ras.ru

Область научных интересов: высокомолекулярные соединения, композиционные материалы, химическая физика.

А.О.Тоноян. Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией макрокинетики полимеризационных процессов ГИУ Армении.

Телефон: 374(10)56–4012, e-mail: atonoyan@seua.am

Область научных интересов: физика и химия высокомолекулярных соединений, макрокинетика полимеризационных процессов, полимерные композитные материалы.

Дата поступления 21 апреля 2009 г.

ризация характеризуется рядом существенных преимуществ. Так, данный метод позволяет получить полимерные материалы с новыми^{36–44} и улучшенными^{45–52} свойствами, синтезировать полимерные нанокомпозиты^{53,54} с равномерным распределением нанодобавок в полимерной матрице, а также создать⁵⁵ новые энергосберегающие, высокопроизводительные и экологически чистые производства.

Всестороннее экспериментальное и теоретическое исследование процессов распространения пламени в газах началось значительно раньше исследования подобных явлений в конденсированных средах. Между тем аналогия этих процессов позволяет использовать приближения и достижения хорошо развитой теории распространения пламени в газах в применении к конденсированным средам и, в частности, к процессам фронтальной полимеризации. Однако необходимо отметить, что основные приближения, используемые при исследовании различных задач в процессах распространения фронта реакции в газовых и конденсированных средах, применительно к процессам фронтальной полимеризации нуждаются в дополнительных обоснованиях и доказательствах. В этом плане следует проанализировать представления о точности установления стационарного состояния и точности использования узости зоны реакции для процессов фронтальной радикальной полимеризации. Немаловажными вопросами в теории фронтальной полимеризации являются приближение, основанное на использовании принципа квазистационарных концентраций, и влияние равновесия полимер–мономер на динамику распространения фронта реакции.

II. О стационарном состоянии процессов фронтальной полимеризации

Значение основных безразмерных параметров ($\beta = R_g T_k / E$, $\Gamma = R_g T_k T_0 / E(T_k - T_0)$, смысл буквенных обозначений см. в расшифровке к уравнениям (1), (2)) для процессов распространения фронта тепловых волн в газовых и конденсированных средах и фронтальной полимеризации достаточно близки, тогда как тепловые эффекты, энергии активации протекающих реакций, а следовательно, температуры адиабатического разогрева и скорости распространения тепловых волн горения и полимеризации отличаются существенно. Например, температура адиабатического разогрева для полимеризующихся сред соответствует $\sim 100–250^\circ\text{C}$, тогда как для процессов горения она составляет $\sim 1000–3000^\circ\text{C}$, а скорость волны горения более чем на порядок превышает скорость распространения фронта полимеризации. С учетом этих данных и следуя основным концепциям, изложенным в работах^{1,6}, рассмотрим физические предпосылки существования стационарных волн горения и фронтальной полимеризации.

Задача о стационарном нормальном распространении пламени в газах впервые исследована в работе Зельдовича и Франк-Каменецкого.¹ Распространение тепловой волны химического превращения описывается одномерными уравнениями теплопроводности и диффузии. При этом стационарность задачи ($x = x' + ut$, u — нормальная скорость распространения пламени, x , x' — координаты, t — время) позволяет от уравнений теплопроводности и диффузии в частных производных перейти к обыкновенным дифференциальным уравнениям:

$$c\rho u \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + QV, \quad (1)$$

$$u \frac{da}{dx} = D \frac{d^2 a}{dx^2} - V, \quad (2)$$

где c — теплоемкость, ρ — плотность, λ и D — коэффициенты теплопроводности и диффузии соответственно, Q — тепловой эффект реакции на единицу массы, V — скорость превращения (в случае мономолекулярной реакции $V = k_0 \exp(-E/R_g T)a$, k_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, R_g — универсальная газовая постоянная), a — концентрация реагирующего вещества.

Граничные условия для уравнений (1), (2) таковы:

$$\begin{aligned} x = -\infty, T = T_0, a = 1; \\ x = +\infty, \frac{dT}{dx} = 0, T = T_k = T_0 + \frac{Q}{c\rho}, a = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где T_0 , T_k — начальная и конечная температуры. При этом потоки тепла и вещества на границах $x = \pm \infty$ отсутствуют.

Ограничение системы уравнений лишь двумя в случае сложной кинетики химического превращения является следствием предположения, что химический процесс полностью характеризуется принятым уравнением кинетики превращения,¹ которое содержит только один из исходных реагирующих компонентов. При этом остальные компоненты, в том числе и возможные промежуточные продукты реакции, обладают практически одинаковыми коэффициентами диффузии. Указанные предположения означают, что все промежуточные вещества, определяющие скорость реакции, находятся в квазиравновесном состоянии.

Существенным моментом теории распространения пламени в газах является подобие полей температуры и концентрации в тепловой волне,¹ откуда следует сохранение полной энтальпии газовой смеси в зоне реакции. Подобие полей температуры и концентрации позволяет связать концентрацию с температурой и считать, что скорость тепловыделения зависит лишь от температуры. Таким образом, решение задачи сводится только к одному из уравнений — теплопроводности или диффузии. Действительно, сделав некоторые преобразования¹ в уравнениях (1)–(3) и принимая, что для газовых сред величины χ ($\chi = \lambda/c\rho$) и D имеют близкие значения ($\chi \approx D$), а также введя обозначение $H = cT + Qa$, решение преобразованного уравнения можно представить следующим образом:

$$c(T - T_0) = Q(1 - a) \text{ или при } a = 0 \quad T_k = T_0 + \frac{Q}{c}, \quad (4)$$

что и позволяет говорить о подобии полей температуры и концентрации в тепловой волне. Соотношение (4) позволяет выразить концентрацию (a) через температуру и систему двух уравнений (1), (2) свести к одному:

$$u \frac{dT}{dx} = \chi \frac{d^2 T}{dx^2} + V(T), \quad (5)$$

$$x = -\infty, T = T_0; \quad x = +\infty, T = T_k,$$

$$\text{где } V(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{R_g T}\right)(T_k - T).$$

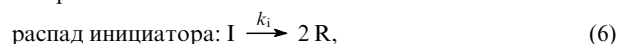
В работе³ исследована разрешимость уравнения (5) для произвольного случая скорости тепловыделения $V(T)$. Показано, что если $V(T_0) \neq 0$, то уравнение (5) не имеет решения. При $V(T_0) = 0$ и $V'(T) > 0$ существует бесконечное множество решений. Уравнение (5) имеет единственное решение, если $V(T_0) = 0$ и $V'(T) \leq 0$. Благодаря большим значениям

энергии активации для многих химических реакций реализуется последний случай. Однако необходимо отметить, что для любых реальных реагирующих систем при температурах близких к T_0 , хотя и чрезвычайно медленно, но все же реакция может протекать, т.е. $V(T_0) > 0$. Следовательно, при $V(T_0) > 0$ уравнение теплопроводности не имеет стационарного решения, поэтому необходимо понять физические предпосылки, обуславливающие отсутствие стационарных тепловых режимов горения и фронтальной полимеризации. Дело в том, что при ненулевой скорости реакции в исходной реакционной среде глубина превращения перед зоной горения непрерывно увеличивается и тем больше, чем дальше от зоны горения расположен реагирующий слой исходного вещества. Это приводит к тому, что скорость волны горения становится зависящей от времени, и, следовательно, стационарные тепловые режимы распространения волны горения не должны существовать. Однако, как отмечено в работе⁶, «...было бы неправильным сделать вывод, что стационарный режим невозможен с физической точки зрения. Отсутствие решения стационарной задачи при $V(T_0) > 0$ означает, что понятие о стационарном режиме распространения волны горения является приближенным». Поэтому необходимо определить степень точности стационарных режимов как для процессов распространения фронта реакции в газовых и конденсированных средах, так и для фронтальной полимеризации. Критерием точности стационарных режимов распространения тепловых химических волн может служить² отношение скорости самой химической реакции при температурах адиабатического разогрева (T_k) к скорости при начальных температурах (T_0). Очевидно, что чем больше значение этого отношения, тем с более высокой точностью можно говорить о стационарных волновых режимах. В монографии² с использованием типичных для процессов горения значений энергии активации, начальной температуры и температуры адиабатического разогрева ($E \approx 120$ кДж·моль⁻¹, $T_0 = 300$ К, $T_k = 2000$ К) проведена подобная оценка

$$\frac{\exp(-E/R_g T_k)}{\exp(-E/R_g T_0)} \approx e^{42.5} \approx 4 \cdot 10^{18},$$

которая практически остается неизменной при варьировании величин E , T_0 , T_k в пределах, соответствующих процессам горения. Таким образом, основываясь на оценке, полученной в монографии², можно заключить, что понятие о стационарном распространении волны горения справедливо с «экспоненциальной»⁶ точностью.

Теперь рассмотрим, с какой точностью используем понятие стационарных режимов для процессов фронтальной полимеризации. Для этого сопоставим энергии активации основных стадий радикальной полимеризации виниловых мономеров:



где I — инициатор, M — мономер, R и P — активные («живые») и неактивные («мертвые») макромолекулы; $k_i = k_{i0} \exp(-E_i/R_g T)$, $k_p = k_{p0} \exp(-E_p/R_g T)$, $k_t = k_{t0} \exp(-E_t/R_g T)$ — температурные зависимости констант скоростей распада инициатора, роста и бимолекулярного обрыва цепей, k_{i0} , k_{p0} , k_{t0} — предэкспоненциальные мно-

жители, E_i , E_p , E_t — энергии активации указанных реакций соответственно.

Характерные значения энергии активации отдельных стадий для мономеров и инициаторов различной природы таковы: $E_i \approx 100 - 150$ кДж·моль⁻¹, $E_p \approx 15 - 40$ кДж·моль⁻¹, $E_t \approx 2 - 20$ кДж·моль⁻¹; тепловой эффект полимеризации варьируется в диапазоне от 20 до 100 кДж·моль⁻¹.

Из приведенных данных следует, что при наличии в полимеризующейся среде свободных радикалов даже при температурах близких к комнатной ($T_0 \approx 300$ К) полимеризация будет протекать с достаточно высокой скоростью. Об этом свидетельствуют данные по иницированию радикальной полимеризации виниловых мономеров под действием комплексных систем пероксид-амин.⁵⁶⁻⁶² Поэтому в отличие от процессов горения, для оценки степени точности понятия стационарных фронтальных режимов здесь необходимо сравнивать не скорости полимеризации, а скорости распада инициатора при температурах T_k и T_0 , а для определения величины T_k использовать тепловой эффект полимеризации. Отношение скоростей иницирования для максимальных значений энергии активации распада инициаторов и, соответственно, тепловых эффектов полимеризации приводит к значению $4.5 \cdot 10^{11} - 4 \cdot 10^{13}$. Для сравнения с данными автора работы² предположим, что при температуре T_k инициатор «выгорает» не за 1 мс, а за 1 мин, что более реально для процессов фронтальной полимеризации. Тогда с учетом типичного для фронтальной полимеризации значения скорости распространения фронта 3 см·мин⁻¹ получим, что при температуре T_0 инициатор расходует полностью на расстоянии $1.2 \cdot 10^7$ км от начала реактора. Сравнение с оценкой, полученной в работе², показывает, что для процессов горения это расстояние составляет $1.6 \cdot 10^9$ км. Следовательно, для многих полимеризующихся сред понятие о стационарном режиме распространения полимеризационных волн выполняется с высокой точностью.

Для минимальных значений энергии активации распада инициатора и теплового эффекта полимеризации величина отношения скоростей иницирования находится в интервале от $4 \cdot 10^4$ до $6 \cdot 10^6$, поэтому в этих случаях нельзя строго говорить о существовании стационарных режимов фронтальной радикальной полимеризации.

Таким образом, отсутствие строгого решения стационарных режимов уравнения теплопроводности с реальным источником тепловыделения приводит к необходимости модифицировать задачу так, чтобы приближенное решение соответствовало тому стационарному режиму, который осуществляется на практике. Различные подходы к такой модификации с анализом начальных и граничных условий уравнения теплопроводности подробно рассмотрены в книге⁶. Наиболее принятой в теории горения является модификация, предложенная в работе⁴. Ее суть состоит в том, что вместо истинной скорости тепловыделения QV в уравнении (1) рассматривается некоторый эффективный источник QV_e , который равен нулю вблизи начальной температуры T_0 и равен истинному источнику QV в остальной области температур, т.е.

$$V_e = \begin{cases} 0 & \text{при } T_0 \leq T < T_1 \\ V & \text{при } T_1 \leq T < T_k. \end{cases} \quad (9)$$

В условиях (9) T_1 — температура «обрезки источника» тепловыделения, т.е. принимается, что в области температур $T_0 < T < T_1$ скорость тепловыделения равна нулю. Очевидно, что замена V на V_e исключает влияние реакции на

стационарный режим распространения фронта реакции, и поэтому, как показано в работе⁴, стационарное решение задачи (1) с граничными условиями (3) существует и является единственным. Однако следует отметить, что предложенная в работе⁴ модификация задачи является приемлемой, если решение самой задачи практически не зависит от искусственно вводимой величины T_1 . Поэтому в работе⁵ подробно исследована зависимость массовой скорости горения ($\dot{m}$) от T_1 , т.е. от температуры «обрезки источника», для необратимой реакции первого порядка в газовой среде при равенстве числа Льюиса единице ($Le = D/\chi = 1$). В качестве масштабного значения $\dot{m}_*$ авторами выбрана величина, рассчитанная по методу узких зон реакции. По аналогии с работой⁵ для процессов фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров рассчитана зависимость отношения $\dot{m}/\dot{m}_*$ от величины «обрезки источника». Для этого численно исследована система уравнений, описывающих изменение температуры (T) и концентраций инициатора (I), мономера (M) и макрорадикалов (R), в условиях распространения одномерного фронта полимеризации:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \frac{\partial M}{\partial t}, \quad (10)$$

$$-\frac{\partial I}{\partial t} = -W_i = f k_i I, \quad (11)$$

$$-\frac{\partial M}{\partial t} = k_p R M, \quad (12)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = f k_i I - k_t R^2, \quad (13)$$

где W_i — скорость инициирования, а f — эффективность инициирования, значение которой в дальнейшем для простоты принимается равной единице.

Начальные и граничные условия для системы уравнений (10)–(13) следующие:

$$t = 0, T(x) = T_0, I = I_0, M = M_0, R = 0$$

при всех $0 < x < +\infty$;

$$x = -\infty; T = T_s; \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x \rightarrow +\infty} = 0 \text{ при всех } t, \quad (14)$$

здесь T_s — температура внешнего источника.

Система дифференциальных уравнений (10)–(13) с условиями (14) решалась численно с использованием явной схемы метода конечных разностей. При этом были использованы кинетические и теплофизические параметры, характерные^{56–62} для процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров.

В качестве масштабного значения $\dot{m}_*$ выбрано выражение для массовой скорости стационарного фронта, полученное в работе¹⁸ по методу узких зон реакции с учетом геле-эффекта для фронтальной полимеризации метилметакрилата.

На рис. 1 представлены результаты численного расчета ($\gamma = R_g T_k^2 / E(T_k - T_0)$). На кривой (по аналогии с результатами работы⁵) четко различаются три характерных участка изменения зависимости $\dot{m}/\dot{m}_*$ от T_1 в виде безразмерной температуры $(T_1 - T_0)/(T_k - T_0)$. Видно, что с приближением T_1 к начальной температуре (T_0) реакционной среды величина $\dot{m}/\dot{m}_*$ резко возрастает. Подобное изменение отношения $\dot{m}/\dot{m}_* \rightarrow \infty$ при $T_1 \rightarrow T_0$ равнозначно тому, что во всех точках x пространства одновременно начинается процесс

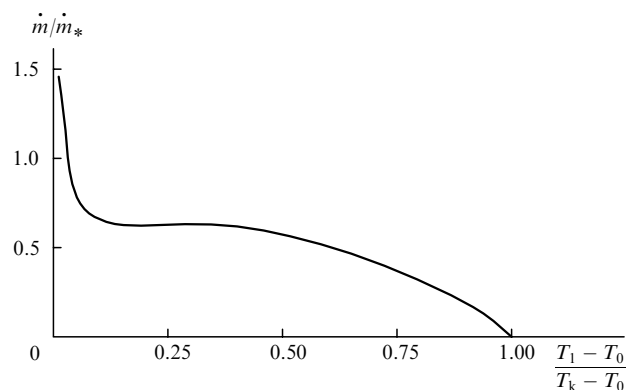


Рис. 1. Зависимость отношения $\dot{m}/\dot{m}_*$ от безразмерной температуры, т.е. от «обрезки источника» T_1 , для значений параметров $\gamma = 0.025$, $\Gamma = 0.014$.

полимеризации. Следовательно, с формальной точки зрения, отношение $\dot{m}/\dot{m}_*$ стремится к бесконечности, а с неформальной точки зрения, для системы (13)–(17) волновые решения отсутствуют.

В области высоких температур отношение $\dot{m}/\dot{m}_*$ уменьшается, что является следствием недопустимости искусственного обращения в нуль скорости тепловыделения при высоких температурах, поскольку скорость реакции высокая.

В области температур, где на кривой на рис. 1 наблюдается четко выраженное плато, скорость распространения фронта полимеризации не зависит от температуры «обрезки» T_1 . Поэтому по аналогии с процессами горения в модифицированной задаче значения T_1 необходимо выбрать в диапазоне температур, соответствующих указанному плато. Таким образом, на основе рис. 1 можно заключить, что предложенная в работе⁴ модификация задачи является приемлемой и для процессов фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров.

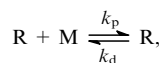
Другие модификации задачи о стационарном фронте горения с соответствующими граничными условиями и их анализ, как уже было отмечено, подробно рассмотрены в книге⁶, поэтому здесь не обсуждаются.

III. Равновесие полимер – мономер, предельная температура полимеризации и глубина превращения

Для многих процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров в массе реакция роста цепей считается необратимой. Подобное приближение связано с тем, что при выбранных температурах изотермической полимеризации равновесная концентрация мономера (M_{eq}) пренебрежимо мала по сравнению с его концентрацией в массе. Например, равновесные концентрации стирола и метилметакрилата составляют 10^{-6} и 10^{-3} моль $\cdot$ л $^{-1}$ соответственно при комнатной температуре.

Для высокотемпературных режимов полимеризации (адиабатическая, фронтальная и др.), когда в ходе полимеризации существенно возрастает текущая температура среды, роль обратной реакции может стать заметной. Поэтому в некоторых работах (см., например,²⁸) скорость распространения фронта полимеризации метилметакрилата вычислена с учетом равновесия полимер – мономер. Следовательно, как для оценки достоверности результатов работ^{17–19, 21, 25}, так и для дальнейших теоретических исследований процессов

фронтальной полимеризации необходимо определить влияние равновесной стадии реакции роста цепей на кинетику высокотемпературных режимов полимеризации, предельную глубину превращения и, соответственно, на скорость фронта. Очевидно, что для этого в трехстадийной схеме (6)–(8) радикальной полимеризации наряду с реакцией роста цепей (7) необходимо учитывать реакцию деполимеризации



где k_d — константа скорости реакции деполимеризации.

С учетом реакции деполимеризации скорость расходования мономера можно записать следующим образом:

$$\frac{dM}{dt} = -k_p RM + k_d R = -k_p R \left(M - \frac{1}{K} \right), \quad (15a)$$

где $K = k_p/k_d$ — константа равновесия полимеризации.

При наступлении термодинамического равновесия скорости прямой и обратной реакции становятся равными, следовательно,

$$\frac{dM}{dt} = 0 \text{ и } \frac{1}{K} = M_{eq}.$$

Тогда выражение (15a) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{dM}{dt} = -k_p R(M - M_{eq}). \quad (15b)$$

Увеличение температуры реакции сложным образом действует на скорость полимеризации, поскольку она определяется конкурирующим действием температуры на константу скорости роста цепей и на равновесную концентрацию мономера. Именно этим можно объяснить тот факт, что начиная с определенной температуры скорость полимеризации⁶¹ уменьшается (рис. 2) и по достижении некоторой критической температуры скорости прямой и обратной реакции становятся равными с самого начала процесса полимеризации. Очевидно, в этом случае полимеризация не может протекать, а соответствующая критическая температура называется предельной температурой полимеризации (T_{lim}). При температурах ниже T_{lim} изменение свободной энергии

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R_g T \ln \Pi \quad (16)$$

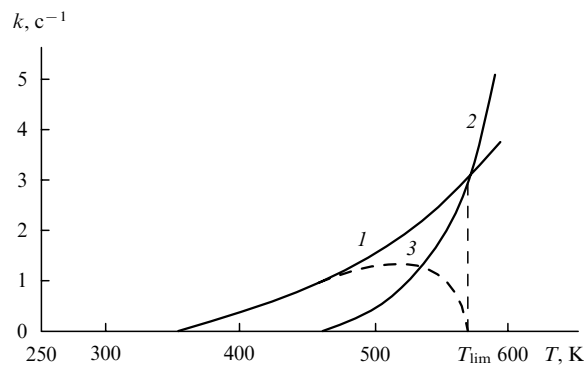


Рис. 2. Зависимость от температуры величин $k_p M$ (1), k_d (2) и $k_p M - k_d$ (3) при полимеризации стирола.⁶¹

может быть использовано для анализа равновесного состояния полимеризация–деполимеризация (здесь Π — это степенная функция, аналогичная константе равновесия, но включающая активности реагентов не в состоянии равновесия, а в некотором неравновесном состоянии; при равновесии $\Delta G = 0$ и $\Pi = K$). Величина ΔG° представляет собой изменение свободной энергии смеси мономер–полимер в стандартных условиях. Для мономера это состояние — жидкость или одномолярный раствор, а для полимера — аморфное или слабокристаллическое состояние либо одномолярный раствор в расчете на повторяющееся звено полимера.

Изменение свободной энергии в стандартном состоянии определяется выражением

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ, \quad (17)$$

зависимости ΔH° и ΔS° от температуры задаются уравнениями

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \\ \Delta S_T^\circ &= \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \end{aligned} \quad (18)$$

где ΔC_p — разность теплоемкостей мономера и полимера при постоянном давлении. Значения ΔH° и ΔS° для некоторых полимеризующихся систем приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения стандартной энтальпии и энтропии полимеризации некоторых мономеров при 298 К.^{61, 63–67}

Мономер	Фазовое состояние		$-\Delta H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta S^\circ$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
	мономер	полимер		
Акриламид	Раствор в воде	Раствор в воде	83	—
Акриловая кислота	То же	То же	77.1	—
Акрилонитрил	Жидкое	Аморфное	76.7	—
Акролеин	»	»	80.0	—
Бутадиен	»	»	73.8	85.9
Винилацетат	»	»	89.3	109.8
Изопрен	»	»	75.0	101.4
Метакриловая кислота	»	»	42.3	—
Метакриламид	Раствор в воде	Раствор в воде	56.2	—
Метилметакрилат	Жидкое	Аморфное	58.2	117.4
Стирол	»	»	70.0	104.8
α -Метилстирол	»	»	35.4	104.0
Тетрафторэтилен	»	»	155.0	112.3

Значение ΔC_p при образовании полимеров обычно не превышает $42 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, поэтому величины ΔH° и ΔS° сравнительно мало изменяются при увеличении температуры. Следовательно, в первом приближении можно считать, что ΔG° линейно зависит от температуры.

В большинстве случаев полимеризация — это экзотермический процесс ($\Delta H < 0$) и сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$). С повышением температуры величина ΔG растёт и при достижении предельной температуры полимеризации становится равной нулю. Тогда с учетом уравнений (16) и (17) получаем соотношение

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_{\text{lim}} \Delta S^\circ = -R_g T_{\text{lim}} \ln K. \quad (19)$$

Из уравнения (19) величина T_{lim} может быть представлена как

$$T_{\text{lim}} = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R_g \ln K} \quad (20)$$

Для большинства процессов полимеризации виниловых мономеров величины T_{lim} имеют достаточно высокие значения. Для некоторых мономеров значения ΔG° и T_{lim} приведены в табл. 2.

Необходимо отметить, что при полимеризации виниловых мономеров в неизотермических условиях (адиабатическая, фронтальная полимеризации и др.) предельная глубина превращения определяется не термодинамическим равновесием полимер–мономер, а кинетическими особенностями радикальной полимеризации. Подтверждением сказанного могут служить экспериментальные данные по адиабатической инициированной и термической полимеризации стирола в массе.^{61, 62} В работах^{19, 25, 62} показано, что в условиях инициированной адиабатической полимеризации стирола, метилметакрилата, *n*-бутилметакрилата под действием дициклогексилпероксидикарбоната достигается глубина превращения 0.4–0.45, тогда как при адиабатической термической полимеризации стирола наблюдается практически полное превращение. Действительно, при радикальной полимеризации виниловых мономеров в изотермических условиях из кинетической схемы (6)–(8) предельную глубину превращения можно представить следующим образом:

$$\alpha_{\text{lim}} = 1 - \exp \left[2k_{p0} \left(\frac{1}{k_{i0}k_{t0}} \right)^{1/2} I_0^{1/2} \exp \left(-\frac{E_{\text{ef}}}{R_g T} \right) \right].$$

Поскольку для большинства мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму, экспонента в правой части предыдущего уравнения $\ll 1$, $\alpha_{\text{lim}} \approx 1$.

При радикальной полимеризации в адиабатическом режиме уравнение, определяющее предельную температуру

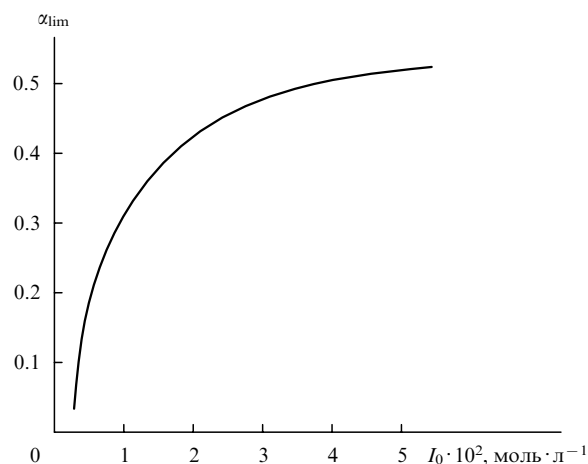


Рис. 3. Влияние начальной концентрации инициатора на глубину полимеризации.⁶²

полимеризации и, следовательно, глубину превращения,^{19, 62} имеет следующий вид:

$$2k_{p0} \left(\frac{2}{k_{i0}k_{t0}} \right)^{1/2} \frac{1}{I_0^{1/2}} = -\frac{R_g T_{\text{lim}}^2}{E_{\text{ef}}(T_a - T_{\text{lim}})} \exp \left(-\frac{E_{\text{ef}}}{R_g T} \right) + \frac{R_g T_0^2}{E_{\text{ef}}(T_a - T_0)} \exp \left(\frac{E_{\text{ef}}}{R_g T_{\text{lim}}} \right),$$

где T_a — температура адиабатического разогрева реакционной смеси при полном расходе мономера.

Зависимость предельной глубины превращения от начальной концентрации инициатора, вычисленная по данному уравнению, показана на рис. 3. Видно, что при малых концентрациях инициатора величина α_{lim} резко возрастает и достигает значения ~ 0.5 . Подобная зависимость объясняется тем, что из-за высокой энергии активации реакции распада инициатора последний «выгорает» задолго до полного расходования мономера. Поэтому при концентрациях инициатора $4 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и выше дальнейшее его увеличение слабо влияет на предельную глубину превращения.

Численный расчет для системы кинетических уравнений, полученных на основе трехстадийной кинетической схемы (6)–(8) с учетом уравнения (15b), показывает, что равновесная стадия полимер–мономер практически не влияет на предельную глубину превращения. Следовательно, можно заключить, что при любых высокотемпературных режимах радикальной полимеризации, в частности в условиях фронтальной полимеризации, обратимость роста цепей в большинстве случаев радикальной полимеризации виниловых мономеров можно не учитывать.

IV. Приближение метода узких зон реакции в теории фронтальной полимеризации

В теории фронтальной полимеризации для определения скорости стационарного распространения тепловых волн в основном используется метод узкой зоны реакции.⁴ Необходимо отметить, что этот метод обеспечивает хорошее приближение во многих задачах теории распространения фронта реакции, что определяется двумя факторами: высокой энергией активации химической реакции ($E/R_g T_k \gg 1$) и нулевым или первым порядком по реагирующим веществам. Однако

Таблица 2. Значения ΔG° и T_{lim} при полимеризации некоторых мономеров.^a

Мономер	$-\Delta G^\circ$, кДж · моль ⁻¹	T_{lim} , К
Стирол	38.5	670
Тетрафторэтилен	121.5	1370
Метилметакрилат	20.1	~470
α-Метилстирол	4.2	340

^a Все перечисленные в таблице мономеры — жидкости, а полимеры — аморфные вещества.

для процессов фронтальной радикальной полимеризации суммарный порядок реакции больше единицы, а эффективные энергии активации низкие ($60-100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), поэтому реакционная зона может не оказаться узкой. Следовательно, в условиях распространения фронта полимеризации температурный интервал, где происходит основное превращение мономера в полимер, зависит от ряда кинетических факторов: порядков реакции по мономеру и инициатору, значений энергий активации и констант скоростей инициирования и роста цепей. Таким образом, при фронтальной полимеризации могут осуществляться либо узкие зоны реакции (полимер образуется практически при постоянной температуре, близкой к адиабатическому разогреву), либо широкие зоны реакции (полимер образуется в условиях непрерывного возрастания температуры среды).

Отметим, что для процессов радикальной полимеризации широко используется принцип квазистационарных концентраций.⁵⁶⁻⁶⁰ Следовательно, в теории радикальной фронтальной полимеризации необходимо определить условия, когда допустимо использование двух основополагающих приближений:

- принципа квазистационарных концентраций (КСК),
- узости зоны реакции.

В работе⁶² показано, что в условиях адиабатической полимеризации виниловых мономеров принцип КСК не всегда применим. Однако было установлено,^{17, 25, 68, 69} что в условиях фронтальной полимеризации применимость принципа КСК и его точность определяются реализацией узких или широких зон реакции. Поэтому, прежде чем обсуждать применимость принципа КСК для процессов фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров, необходимо проанализировать количественное соотношение профилей температуры и конверсии.

V. Анализ конверсионных и температурных профилей при фронтальной радикальной полимеризации

Следуя работам^{17, 25, 68, 69}, рассмотрим фронтальную радикальную полимеризацию по схеме (6)–(8), включающую реакции инициирования путем распада инициатора, роста и бимолекулярной гибели цепей по механизму рекомбинации. В кинетическую схему (6)–(8) не включены реакции передачи цепи на мономер, полимер и растворитель с дальнейшей регенерацией радикалов, поскольку эти реакции, за исключением редких случаев, не влияют на концентрацию макрорадикалов, а следовательно, и на скорость полимеризации.

Система дифференциальных уравнений (10)–(13) с условиями (14) решалась численно. При этом были использованы кинетические и теплофизические параметры, характерные для процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров. На рис. 4 представлены профили изменения температуры и глубины превращения по направлению фронта полимеризации.

Видно, что в близлежащих от начала реактора слоях разогрев идет за счет внешнего источника тепла ($T_s = 380 \text{ K}$), что и приводит к полимеризации в этих слоях. По мере протекания полимеризации выделяется тепло, часть которого передается в соседние слои, где иницируется полимеризация, и, таким образом, на расстоянии 2–3 см от начала реактора внешний источник уже не играет существенной роли. Начиная с этого момента распространение полимеризационного фронта осуществляется благодаря

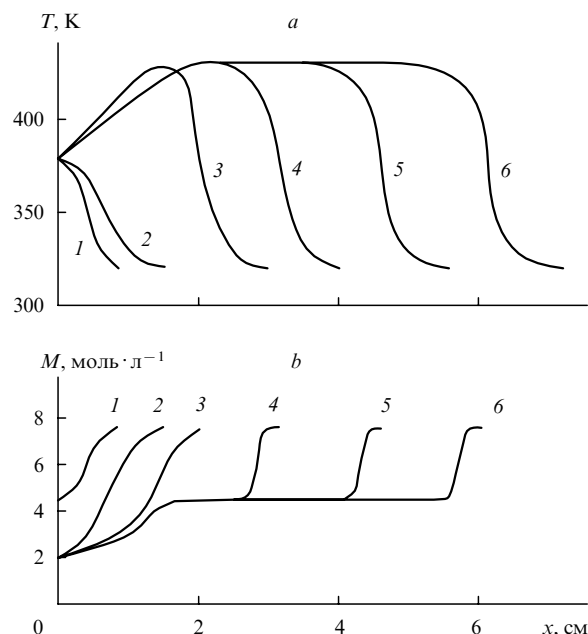


Рис. 4. Профили изменения температуры (а) и концентрации мономера (б) по направлению фронта реакции.¹⁹ Время, с: 200 (1), 800 (2), 1600 (3), 2400 (4), 3000 (5), 3600 (6); $I_0 = 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $M_0 = 8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

экзотермичности реакции полимеризации, и устанавливается стационарное состояние. В стационарном состоянии глубина превращения, температура максимального разогрева и скорость фронта остаются неизменными по всей длине реактора. В установившемся стационарном режиме фронтальной полимеризации глубина превращения определяется «выгоранием» инициатора.^{17, 19, 62} Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 5, а, б, которые характеризуют стационарный процесс фронтальной полимеризации, показывает, что ширина† реакционной зоны (Δx_M) намного меньше ширины области изменения температуры (Δx_T). При этом основная масса мономера реагирует при температурах, близких к температуре предельного разогрева реакционной смеси. В данном случае реакционная зона является узкой — полимеризация протекает при температуре предельного разогрева.

Для изучения влияния различных кинетических параметров на ширину реакционной зоны численное решение системы уравнений (10)–(13) при условиях (14) проводили при варьировании констант скоростей протекающих реакций, их энергий активации, концентраций мономера, инициатора, а также порядков реакции по мономеру и инициатору.

На основе анализа результатов численного расчета сделан вывод^{17, 69} о том, что при варьировании значений констант скоростей, концентраций мономера и инициатора в разумных пределах реакционная зона практически остается узкой. Лишь при увеличении порядка реакции по мономеру, инициатору и при уменьшении эффективной энергии активации процесса полимеризации наблюдается расширение реакционной зоны.

† В качестве ширины зоны реакции и ширины области изменения температуры принято считать соответствующие интервалы по координате фронта (x), где происходит основное превращение мономера (Δx_M) и изменение температуры от максимального значения до начальной (Δx_T).

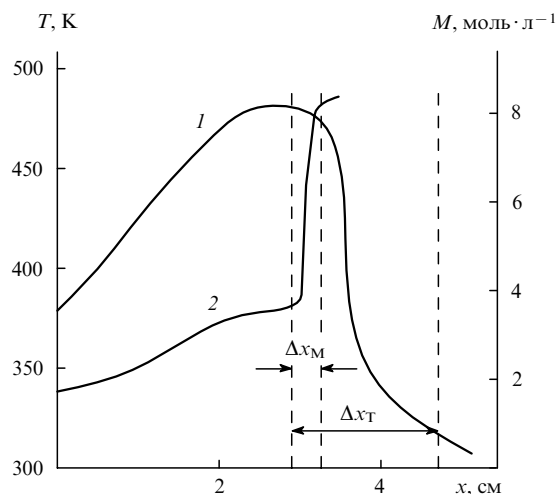


Рис. 5. Профили изменения температуры (1) и концентрации мономера (2) на стационарном участке полимеризационной волны.

Пунктирными линиями показаны ширина зоны превращения мономера (Δx_M) и ширина области изменения температуры (Δx_T).⁶⁹

Для примера на рис. 6 приведена зависимость отношения $\Delta x_M/\Delta x_T$ от формального порядка реакции по мономеру (n). Видно, что при порядке реакции 0 или 1 реакционная зона является узкой. Начиная со значений $n > 1$ наблюдается расширение зоны реакции, и полимеризация протекает при переменной температуре. В качестве иллюстрации широкой зоны реакции на рис. 7 приведены профили изменения глубины превращения и температуры; видно, что величины Δx_M и Δx_T соизмеримы.

Следует ожидать, что широкие зоны реакции могут реализоваться при наличии термической полимеризации в ходе фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров. Поэтому реализацию широких зон реакции удобнее рассмотреть на примере термической полимеризации стирола (полимеризация многих виниловых мономеров может протекать путем термического инициирования). Необходимо отметить, что в опубликованных работах по радикальной полимеризации в условиях распространения фронта реакции этот вопрос не рассматривался. Между тем термическое инициирование может играть важную роль

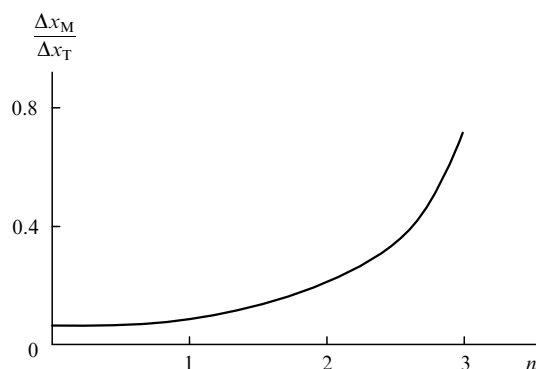


Рис. 6. Зависимость величины $\Delta x_M/\Delta x_T$ от формального порядка реакции по мономеру.

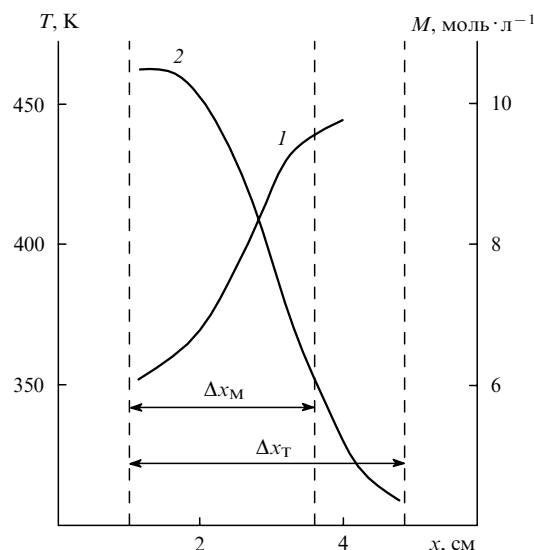


Рис. 7. Профили изменения температуры (1) и концентрации мономера (2) при формальном порядке реакции по мономеру равном 3.⁶⁹

именно при проведении полимеризации в подобных тепловых режимах, поскольку температура адиабатического разогрева в указанных условиях достигает сотен градусов.

Кинетическое уравнение для скорости термической полимеризации (скорость инициирования пропорциональна концентрации мономера в степени n) с использованием метода квазистационарных концентраций по макрорадикалам имеет вид⁶²

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{ef}(1 - \alpha)^{(n+2)/2} M_0^{n/2}. \quad (21a)$$

Здесь $\alpha = (M_0 - M)/M_0$, $k_{ef} = k_p[k_i^1/k_{tg}(\alpha)]^{1/2}$ — эффективная константа скорости полимеризации, k_i^1 — константа скорости термического инициирования, $k_{tg}(\alpha)$ — константа скорости бимолекулярного обрыва цепей, зависящая от глубины превращения вследствие гелевого эффекта.⁶²

$$k_{tg}(\alpha) = k_t \mu(\alpha), \quad \mu(\alpha) = \begin{cases} 1, & \text{если } \alpha \leq \alpha_g \\ \exp[b(\alpha - \alpha_g)], & \text{если } \alpha > \alpha_g \end{cases}, \quad (22)$$

где α_g — глубина превращения, при которой начинает проявляться гелевый эффект; b — коэффициент пропорциональности. С учетом выражения (22) и аррениусовской зависимости эффективной константы скорости полимеризации от температуры

$$k_{ef} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{ef}}{R_g T}\right)$$

уравнение (21a) может быть переписано следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 M_0^{n/2} (1 - \alpha)^{(n+2)/2} \exp\left(-\frac{E_{ef}}{R_g T}\right) \exp\left[\frac{b(\alpha - \alpha_g)}{2}\right]. \quad (21b)$$

В работах^{70, 71} показано, что при порядках реакции $n > 1$ приближение узкой зоны реакции для определения стационарной скорости фронта является некорректным. Однако указанные исследования относятся к системам (горение кон-

денсированных сред), для которых характерно торможение реакции по ходу превращения. Очевидно, что наличие самого фактора торможения реакции, независимо от порядка реакции, приводит к расширению зоны превращения.

Пределы применимости приближения узкой зоны реакции при наличии ускоряющих факторов (например, гелевого эффекта при радикальной полимеризации виниловых мономеров) в литературе не рассматривались. Поэтому следует оценить пределы применимости приближения узкой зоны реакции (в зависимости от порядка реакции) для процессов термической полимеризации виниловых мономеров в условиях распространения фронта реакции. Для этого в работе⁷² определена стационарная скорость фронта с использованием приближений как узкой, так и широкой зон реакции. Проведено также сравнение полученных результатов с результатами численного решения уравнения (21b) вместе с уравнением теплопроводности (10) со следующими граничными и начальными условиями:

$$t = 0, T(x) = T_0; T(x = 0) = T_i, \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=l} = 0 \text{ при всех } t > 0,$$

T_i — температура инициирования фронтальной полимеризации; l — длина образца.

Сначала рассмотрим реакцию термической полимеризации в отсутствие гелевого эффекта ($\alpha = 0$). Сопоставление стационарной скорости (u) фронта термической полимеризации с результатами численного расчета[‡] (u') приведено на рис. 8.

Как видно из рис. 8, в случае отсутствия гелевого эффекта (кривые 1, 3) при $n = 1$ для величины стационарной скорости распространения фронта более точные результаты получаются с использованием приближения узкой зоны реакции (кривая 1). При значениях $n > 1$ реакционная зона не является узкой, и более корректные результаты получаются при использовании приближения широких зон реакции (кривая 3).

При наличии гелевого эффекта, приводящего к увеличению скорости полимеризации, область применимости приближения узкой зоны реакции расширяется (кривая 2). Поэтому, в отличие от процессов распространения фронта реакции в конденсированной среде с автоингибированием,^{70, 71} этот метод может быть использован не только при порядках реакции, равных единице, но и при $n > 1$. Метод широких зон реакции при наличии гелевого эффекта применим при значениях $n \geq 3.5$ (кривая 4).

Зависимости величины стационарной скорости распространения фронта при термической полимеризации стирола от концентрации мономера и начальной температуры, полученные в работе⁷², приведены на рис. 9.

Как видно из рис. 9, a, b , независимо от механизма инициирования величина u изменяется симбатно с изменением концентрации мономера. Однако при этом в случае бимолекулярного инициирования стационарная скорость выше.

Из результатов работ^{17, 72} следует, что при полимеризации n -бутилметакрилата (для которого характерен весьма сильно выраженный гелевый эффект) гелевый эффект существенно влияет на величину стационарной скорости лишь при низких

‡ При численном решении уравнений (10) и (13) с соответствующими начальными и граничными условиями для значений $n = 1, 2, 3$ использованы кинетические и теплофизические параметры из работ^{56–62, 72}, а для $n = 4, 5, \dots$ в качестве кинетических параметров формально использованы данные по термической полимеризации стирола⁶² для тримолекулярного механизма инициирования.

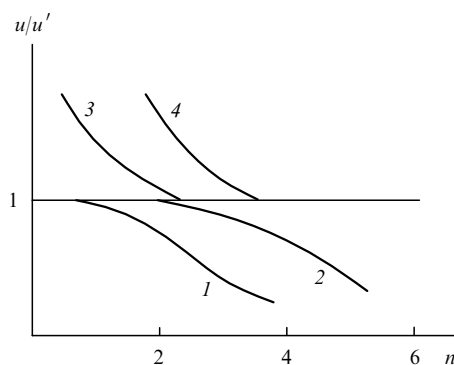


Рис. 8. Зависимости отношения u/u' от порядка реакции. u — величина, рассчитанная аналитически по выражениям для стационарной скорости фронта полимеризации в приближении узких (1, 2) и широких (3, 4) зон реакции в отсутствие (1, 3) и при наличии (2, 4) гелевого эффекта; u' — величина, определенная численными методами.⁷²

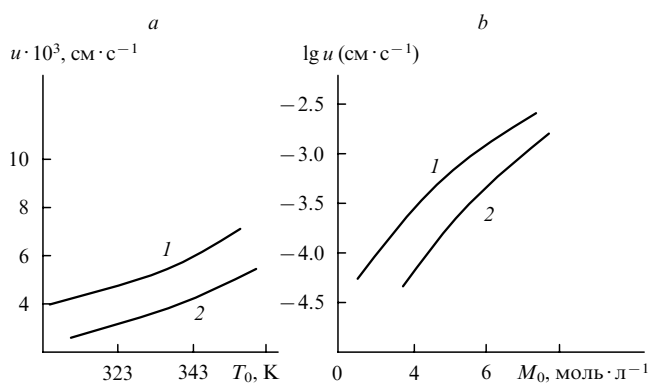


Рис. 9. Влияние начальной температуры (a) и концентрации мономера (b) на стационарную скорость распространения фронта при бимолекулярном (1) и тримолекулярном (2) механизмах инициирования.⁷²

температурах, а с повышением начальной температуры он проявляется слабее (рис. 10). Поэтому при температурах близких к 350 К стационарная скорость не зависит от гелевого эффекта.

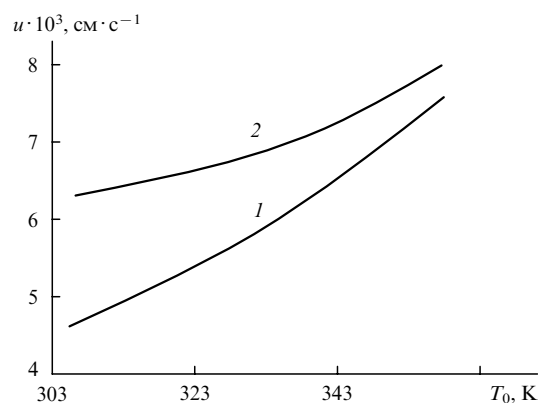


Рис. 10. Влияние начальной температуры среды на стационарную скорость распространения фронта в отсутствие (1) и при наличии (2) гелевого эффекта.⁷²

VI. О физических предпосылках принципа квазистационарных концентраций

Принцип КСК Боденштейна – Семенова^{73, 74} широко применяется в различных задачах химической кинетики. Однако строгое математическое обоснование этого метода для конкретных задач химической кинетики сопряжено со значительными математическими трудностями.^{75–78} Проблема еще больше усложняется для процессов, протекающих в неизотермических условиях.

Известно,^{56–60} что в условиях изотермической радикальной полимеризации виниловых мономеров использование принципа КСК основано на ряде физических соображений. В частности, поскольку скорость изменения концентрации макрорадикалов намного меньше скорости полимеризации, т.е. $|dR/dt| \ll |dM/dt|$, в уравнении для концентрации макрорадикалов

$$\frac{dR}{dt} = k_i I - k_t R^2 \quad (23)$$

можно полагать, что $dR/dt \approx 0$. Тогда для квазистационарной концентрации макрорадикалов ($\bar{R}$) получим выражение

$$\bar{R} = \left(\frac{k_i I}{k_t} \right)^{1/2}. \quad (24)$$

При постоянной скорости инициирования ($k_i I = \text{const}$) решение уравнения (23) таково:

$$R(t) = \left(\frac{k_i I}{k_t} \right)^{1/2} \text{th} (k_i I k_t)^{1/2} t.$$

На основании выражений (23), (24) получаем:

$$\frac{R(t)}{\bar{R}} = \text{th} (k_i I k_t)^{1/2} t. \quad (25)$$

Анализ уравнения (25) показывает, что если среднее время «жизни» полимерных растущих цепей ($t_{\text{ch}} \approx 1/(k_i I k_t)^{1/2}$) намного меньше характерного времени полимеризации ($t_p \approx 1/k_p \bar{R} = (1/k_p)(k_i/k_t I)^{1/2}$), т.е. $t_{\text{ch}} \ll t_p$, то $R(t)/\bar{R} = 1$ и принцип КСК применим. Из неравенства $t_{\text{ch}} \ll t_p$ следует, что

$$\frac{k_t}{k_p} \gg 1. \quad (26)$$

Соотношение (26) является необходимым условием использования принципа КСК. В случае, когда скорость инициирования в ходе полимеризации непостоянна, необходимо дополнительно потребовать, чтобы среднее время «жизни» растущих макромолекул было намного меньше времени полного расходования инициатора (t_i). Поскольку $t_i \sim 1/k_i$, из условия $t_i \gg t_{\text{ch}}$ получим

$$\frac{(I k_t)^{1/2}}{k_i} \gg 1. \quad (27)$$

Таким образом, одновременное выполнение неравенств (26) и (27), полученных из физических соображений, позволяет использовать принцип КСК для процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров в изотермических условиях.

В работах^{75–78} сделана попытка математического обоснования строгости использования принципа КСК. Окончательное решение этого вопроса для цепных обратимых реакций, протекающих в неизотермических условиях, дано в

работах^{76, 77}. Для необратимых реакций возможны ситуации, когда возникают собственные значения близкие к нулевым. В этих случаях требуются дополнительные исследования применимости принципа КСК. Например, в книге⁶² представлены пределы применимости принципа КСК для процессов радикальной полимеризации, протекающих в адиабатическом режиме. С математической точки зрения, в рассмотренном случае⁶² имеют место отмеченные выше особенности. В связи с этим кратко рассмотрим применимость принципа КСК для процессов полимеризации виниловых мономеров в адиабатическом и фронтальном тепловом режимах.^{17, 62, 69}

VII. Принцип квазистационарных концентраций при радикальной полимеризации в адиабатическом режиме

Как и ранее, рассмотрим трехстадийную (инициирование, рост и бимолекулярный обрыв) полимеризацию по кинетической схеме (6)–(8). Относительное отклонение истинной концентрации макрорадикалов от квазистационарной охарактеризовано⁶² величиной $\Delta = (R/\bar{R}) - 1$.

Если $x = R/\bar{R}$, то

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\bar{R}} \frac{dR}{dt} - \frac{R}{\bar{R}} \frac{1}{\bar{R}} \frac{d\bar{R}}{dt}. \quad (28)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (28) с учетом уравнения (23) может быть записано в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{R}} \frac{dR}{dt} &= \frac{k_i I - k_t x^2 \bar{R}^2}{\bar{R}} = (1 - x^2) k_t \bar{R} = \\ &= -\Delta(1 + x) \sqrt{k_i(t) k_t(t) I(t)}. \end{aligned} \quad (29)$$

Второе слагаемое в уравнении (28) может быть преобразовано следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{R}} \frac{d\bar{R}}{dt} &= \frac{d(\ln \bar{R})}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{1}{2} \left(\ln \frac{k_i}{k_t} + \ln I \right) = \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{RT^2} (E_i - E_t) \frac{dT}{dt} - \frac{1}{2} k_i. \end{aligned} \quad (30)$$

Теперь, подставляя соотношения (29) и (30) в уравнение (28) и учитывая, что $d\Delta/dt = dx/dt$, получим следующее уравнение для величины Δ :

$$\frac{d\Delta}{dt} = -\Delta(1 + x)\alpha(t) + \frac{1 + \Delta}{2} \psi(t),$$

где

$$\alpha(t) = \sqrt{k_i(t) k_t(t) I(t)}; \quad \psi(t) = \frac{1}{RT^2} (E_i - E_t) \frac{dT}{dt} + k_i(t);$$

здесь dT/dt — скорость изменения температуры в ходе полимеризации. В книге⁶² показано, что если

$$Yt = \sqrt{k_i(t) k_t(t) I(t)} t \gg 1, \quad Z = \sqrt{\frac{k_i(t)}{k_i(t) I(t)}} \ll 1, \quad (31)$$

то $\Delta \rightarrow 0$, т.е. при радикальной полимеризации в неизотермических условиях может быть использовано квазистационарное приближение.

Недостатком критериальных условий (31) является то, что в каждом конкретном случае их применения необходимо иметь кинетическую кривую изменения температуры от времени, а также температурные зависимости констант скорости реакций инициирования и гибели цепей. Однако этот недостаток компенсируется тем, что при выполнении неравенств (31) принцип КСК для процессов радикальной полимеризации в квазиadiaбатическом и адиабатическом режимах может быть использован с заранее заданной точностью. При этом важно, что неравенства (31) позволяют оценить концентрацию инициатора до его «выгорания», при которой принцип КСК еще применим.

Действительно, численный анализ системы дифференциальных уравнений, описывающих трехстадийную радикальную полимеризацию в адиабатическом режиме, показывает,⁶² что при значениях $Yt \geq 10^2$ и $Z \leq 10^{-3}$ с высокой точностью (ошибка менее 2%) можно воспользоваться методом КСК (рис. 11; видно, что кривые 1 и 2 полностью совпадают).

Теперь на основании изложенных выше соображений и следуя работам^{17, 25, 68, 69}, рассмотрим возможность приме-

нения принципа КСК для процессов фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров.

VIII. Принцип квазистационарных концентраций для процессов фронтальной радикальной полимеризации

Дальнейший анализ решения системы (10)–(13) с начальными и граничными условиями (14) для установившегося стационарного фронта полимеризации удобнее провести в безразмерных переменных:^{17, 69}

$$\theta = \frac{E_{ef}}{R_g T_*^2} (T - T_*), \theta_0 = \frac{E_{ef}}{R_g T_*^2} (T_0 - T_*);$$

$$E_{ef} = E_p - \frac{1}{2} (E_t - E_i); \tau = \frac{t}{t_*};$$

$$\xi = \frac{x}{x_*}; x_*^2 = \frac{\lambda t_*}{c\rho}; t_* = \frac{\gamma}{k_{ef} \exp(-E_{ef}/R_g T_*) M_0^{1/2}};$$

$$\gamma = \frac{c\rho\beta T_*}{Q M_0}; \beta = \frac{R T_*}{E_{ef}};$$

$$k_{ef} = k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2}; \alpha = \frac{M_0 - M}{M_0}; i = \frac{I_0 - I}{I_0}; r = \frac{R}{R_0}; b = \frac{I_0}{M_0}; \quad (32)$$

$$B = \frac{k_{i0} \exp[(E_{ef} - E_t)/R_g T_*] M_0^{1/2}}{k_{ef}};$$

$$\Gamma = \frac{k_{p0} \exp[(E_{ef} - E_p)/R_g T_*] M_0^{1/2}}{k_{ef}};$$

$$\eta = \frac{B}{\Gamma^2} = \frac{k_{i0} \exp[(E_{ef} - E_t)/R_g T_*]}{k_{ef} M_0^{1/2}};$$

$$S_0 = \frac{E_p}{E_{ef}}; S_1 = \frac{E_i}{E_{ef}}; S_2 = \frac{E_t}{E_{ef}}; z = \xi + u\tau,$$

где T_* , t_* , x_* — масштабные температура, время, координата, u — безразмерная скорость фронта.

Проинтегрировав стационарное уравнение теплопроводности (10) по z с учетом уравнения (12) и обозначений (32), а также в предположении, что $(dT/dx)|_{x=0} = 0$, получим соотношения

$$\frac{d\theta}{dz} = \frac{u[\gamma(\theta - \theta_0) - \alpha]}{\gamma}, \quad (33)$$

$$\theta_k = \theta_0 + \frac{\alpha_k}{\gamma},$$

где $\theta_k = \theta(+\infty)$, $\alpha_k = \alpha(+\infty)$ — конечные температура и глубина превращения. В данной задаче θ_k и α_k являются неизвестными величинами, которые необходимо определить наряду со скоростью фронта u . Именно этим исследуемая задача отличается от обычно рассматриваемых задач подобного рода.

Из системы уравнений (10)–(13) видно, что $\theta(z)$ является монотонной функцией z , поэтому с учетом соотношений (33) стационарную задачу можно записать так:

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{\omega \Gamma \varphi_0(\theta)(1 - \alpha)r}{\Omega(\theta, \alpha)}, \quad (34)$$

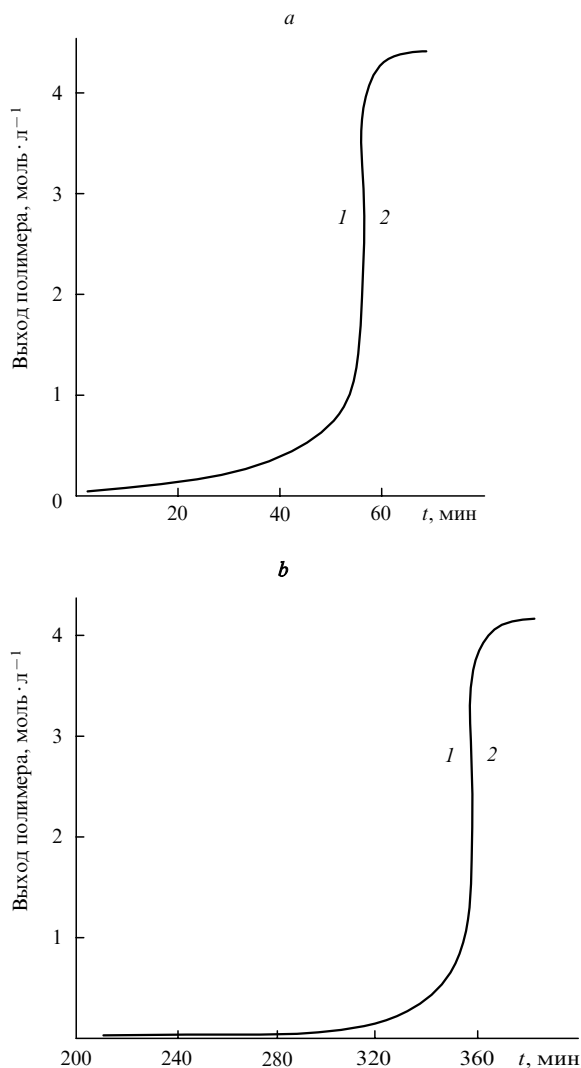


Рис. 11. Зависимости выхода полимера от времени для стирола (а) и метилметакрилата (б). Кинетические кривые выхода полимера от времени при $dR/dt = 0$ (1) и $dR/dt \neq 0$ (2).⁶²

$$\frac{dr}{d\theta} = \omega \frac{b\eta\varphi_1(\theta)(1-i) - B\varphi_2(\theta)r^2}{\Omega(\theta, \alpha)}, \quad (35)$$

$$\frac{di}{d\theta} = \omega\eta \frac{\varphi_1(\theta)(1-i)}{\Omega(\theta, \alpha)}, \quad (36)$$

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{\gamma^2}{u^2}, \quad \Omega(\theta, \alpha) = \gamma(\theta - \theta_0) - \alpha, \\ \theta &= \theta_0, \alpha = r = i = 0, \\ \theta &= \theta_k, \alpha = \alpha_k, r = 0, i = 1, \end{aligned} \quad (37)$$

$$\varphi_j(\theta) = \begin{cases} 0 & \text{при } \theta_0 \leq \theta \leq \theta_0 + \delta \\ \exp\left(\frac{S_j\theta}{1+\beta\theta}\right) = [\varphi(\theta)]^{S_j} & \text{при } \theta > \theta_0 + \delta; j = 0, 1, 2, \end{cases}$$

где $\varphi_j(\theta)$ ($j = 0, 1, 2$) — непрерывные функции от θ , $S_1 > 1$, $S_1 > S_2$, δ , как и прежде, — величина «обрезки источника».

Задача, описываемая уравнениями (34)–(36) и условиями (37), в работах^{68, 69} названа полной, тогда как использование принципа КСК сводит эту задачу к системе уравнений

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{\omega b^{1/2} \varphi_0(\theta)(1-\alpha)(1-i)^{1/2}}{\Omega(\theta, \alpha)}, \quad (38)$$

$$r = \frac{1}{\bar{\Gamma}} \left[\frac{b\varphi_1(\theta)(1-i)}{\varphi_2(\theta)} \right]^{1/2}, \quad (39)$$

$$\frac{di}{d\theta} = \omega\eta \frac{\varphi_1(\theta)(1-i)}{\Omega(\theta, \alpha)}, \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_0, \alpha = i = 0, \\ \theta &= \theta_k, \alpha = \alpha_k, i = 1, \end{aligned} \quad (41)$$

которая названа^{17, 69} квазистационарной.

Сравнение систем уравнений (34)–(37) и (38)–(41) показывает, что квазистационарная система (38)–(41) может быть получена из полной системы (34)–(37) как асимптотика по малому параметру (ε), стоящему множителем при производной в уравнении (35). Систему с малым параметром можно получить, например, если представить величины Γ и B в виде $\Gamma = \bar{\Gamma}/\varepsilon$, $B = \bar{B}/\varepsilon^2$, где $\varepsilon \ll 1$, а $\bar{\Gamma}$ и $\bar{B}$ — величины порядка единицы. Вводя переменную $v = r/\varepsilon$, вместо системы (34)–(36) получим

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \omega \frac{\bar{\Gamma}\varphi_0(\theta)(1-\alpha)v}{\Omega(\theta, \alpha)},$$

$$\varepsilon \frac{dv}{d\theta} = \frac{\omega b\eta\varphi_1(\theta)(1-i) - \bar{B}\varphi_2(\theta)v^2}{\Omega(\theta, \alpha)},$$

$$\theta = \theta_0, \alpha = v = i = 0.$$

Теперь введем следующие обозначения:

$$A_1 = \frac{k_t}{k_p} \gg 1; \quad A_2 = \left(\frac{I_0 k_t}{k_i} \right)^{1/2} \gg 1, \quad (42)$$

где константы скоростей k_t , k_p , k_i берутся при температуре изотермического процесса. При полимеризации в неизотермических условиях A_1 , A_2 являются функциями температуры и могут существенно⁴³ меняться. С учетом обозначений (42) получаем

$$\Gamma = \frac{A_2(T_*)}{b^{1/2}}; \quad B = \frac{A_1(T_*)A_2(T_*)}{b^{1/2}}; \quad \eta = \frac{B}{\Gamma^2}.$$

В условиях фронтальной полимеризации в качестве T_* удобно выбрать температуру, соответствующую максимуму функции тепловыделения, т.е. температуру максимального разогрева, при которой величины A_1 , A_2 обычно имеют значения близкие к минимальным. Поэтому, если условия (42) выполняются во всем диапазоне изменения температуры в процессе полимеризации, в силу соотношений $\Gamma = \bar{\Gamma}/\varepsilon$, $B = \bar{B}/\varepsilon^2$, $\alpha \ll 1$ можно предполагать, что метод КСК должен дать хорошее приближение.

Для различных наборов кинетических и теплофизических параметров, характерных для процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров, численно решались полная и квазистационарная задачи. Сравнивались безразмерные скорости фронта (u) и конечные температуры (θ_k). Оценивались относительные отклонения между решениями квазистационарной и полной задач:

$$\Delta u = \frac{u - u_0}{u_0} \cdot 100\%,$$

$$\Delta \theta = \frac{\theta_k - \theta_{k0}}{\theta_{k0}} \cdot 100\%,$$

где u и θ_k — соответственно скорость фронта и конечная температура для полной задачи, а u_0 и θ_{k0} — для квазистационарной задачи. Оказалось, что для варианта с параметрами, обеспечивающими узость реакционной зоны, и при точности определения стационарной безразмерной скорости фронта 0.01% $\Delta u = 0.02\%$, $\Delta \theta = 0.063\%$. В безразмерной системе уравнений было принято $\varepsilon \approx 10^{-6}$. В последующих вариантах параметры изменялись таким образом, что коэффициент ε принимал значения 10^{-4} , 10^{-2} и 1, для которых Δu и $\Delta \theta$ были соответственно равны (в %): 1.8 и 1.8; 8 и 22; 20 и 97. Зависимости величин Δu и $\Delta \theta$ от ряда кинетических параметров приведены на рис. 12 и 13.

Из рис. 12 видно, что с увеличением отношения I_0/M_0 величина Δu незначительно растет, тогда как $\Delta \theta$ уменьшается. Однако обе величины настолько слабо зависят от отношения I_0/M_0 , что в исследованном диапазоне изменения этого параметра квазистационарное приближение выполняется с точностью до 1%.

В работах^{17, 69} проведен численный расчет влияния энергии активации реакций распада инициатора, роста и бимолекулярного обрыва цепей на величины Δu и $\Delta \theta$. Анализ полученных результатов показывает, что, если $E_i \geq (125 - 140)$ кДж·моль⁻¹, при характерных для радикальной полимеризации значениях E_p и E_t квазистацио-

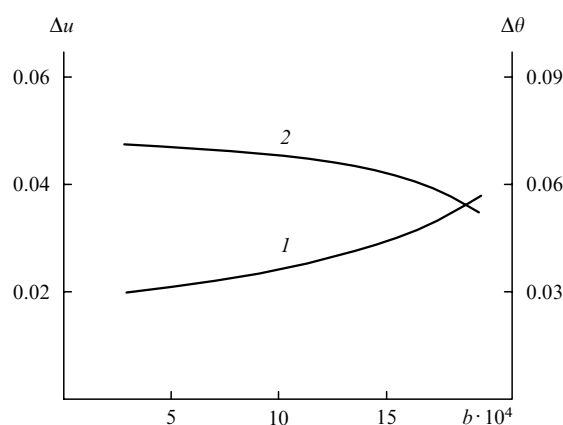


Рис. 12. Зависимости величин Δu (1) и $\Delta \theta$ (2) от параметра b .⁶⁹

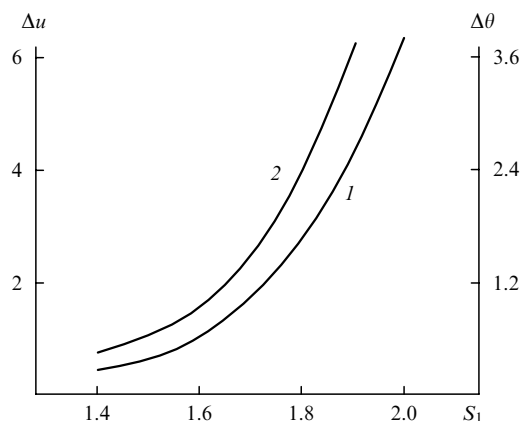


Рис. 13. Влияние параметра S_1 на величины Δu (1) и $\Delta \theta$ (2).⁶⁹

нарное приближение обеспечивает высокую точность. Если же $E_i < 125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, то при $E_{ef} \leq 80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ квазистационарное приближение начинает ухудшаться. Для примера на рис. 13 представлены данные по влиянию параметра S_1 на величины Δu и $\Delta \theta$ при $E_i = 80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Видно, что в области значений $S_1 \leq 1.55$ величины Δu и $\Delta \theta$ слабо зависят от S_1 , тогда как при $S_1 > 1.6$ наблюдается достаточно сильное возрастание Δu и $\Delta \theta$.

По данным работы⁶⁸, когда решения полной и квазистационарной задач с достаточной точностью совпадают, реакционная зона, как правило, является узкой. В этих условиях полимеризация протекает практически при температуре близкой к температуре предельного разогрева.

Результаты анализа профилей температуры и конверсии показывают, что начиная с $E_{ef} \leq 76 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ наблюдается расширение реакционной зоны; это и является причиной увеличения относительных ошибок Δu и $\Delta \theta$ (см. рис. 13).

Кроме уравнений (10)–(13) численно была исследована⁶⁹ кинетическая модель полимеризации с увеличенным формальным порядком реакции по мономеру, при этом уравнение (12) приобретает вид

$$-\frac{dM}{dt} = k_p RM^n.$$

При $n = 2, 3$ были рассмотрены варианты с теми же кинетическими и теплофизическими параметрами, что и для системы дифференциальных уравнений (10)–(13). Оказалось, что в безразмерной системе уравнений (34)–(36) с увеличением n малый параметр ε возрастает, что непосредственно сказывается на значениях Δu и $\Delta \theta$ (рис. 14).

Анализ температурных и конверсионных профилей показывает, что увеличение относительных ошибок Δu и $\Delta \theta$ сопровождается расширением температурного интервала расходования мономера.

Таким образом, анализ результатов работ^{17, 69} показывает, что

— в случае узких реакционных зон критериальные условия (42) обеспечивают необходимую точность принципа КСК;

— для широких реакционных зон наблюдается ухудшение неравенства (42), что сказывается на точности квазистационарного приближения.

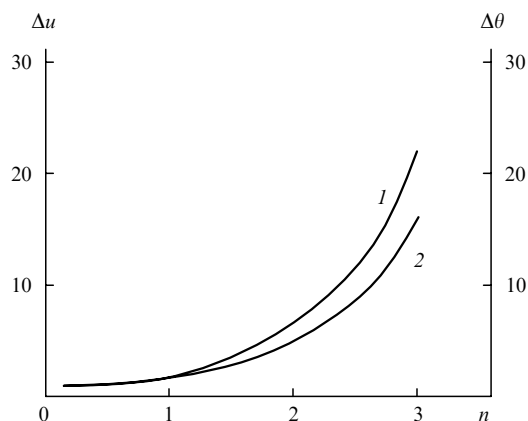


Рис. 14. Зависимости величин Δu (1) и $\Delta \theta$ (2) от формального порядка реакции по мономеру.⁶⁹

В последнем случае целесообразнее воспользоваться критериальными условиями принципа КСК (31), которые используются для процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров, протекающих в адиабатическом режиме.⁶²

* * *

Таким образом, анализ основополагающих работ по горению газовых и конденсированных сред и их сопоставление с литературными данными по фронтальной полимеризации показали, что стационарное приближение для процессов фронтальной радикальной полимеризации выполняется с высокой точностью.

При исследовании динамики распространения фронта полимеризации, выхода полимера, вопросов устойчивости фронтальных режимов и др. реакцию деполимеризации в равновесии мономер–полимер можно не учитывать. В то же время в литературе нет данных по влиянию этой реакции на молекулярно-массовые характеристики полимера, образованного в условиях фронтальной радикальной полимеризации.

На основе литературных данных продемонстрированы конкретные примеры узких и широких зон реакции. Количественный анализ основ принципа квазистационарных концентраций позволил оценить пределы его применимости для процессов фронтальной радикальной полимеризации.

Литература

1. Я.Б.Зельдович, Д.А.Франк-Каменецкий. *Журн. физ. химии*, **12**, 100 (1938)
2. Д.А.Франк-Каменецкий. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. Наука, Москва, 1967
3. А.И.Колмогоров, Н.С.Пискунов, И.Г.Петровский. *Исследование уравнения диффузии, соединенного с возрастанием количества вещества и его применения к одной биологической проблеме*. ОНТИ, Москва, 1937
4. Я.Б.Зельдович. *Журн. физ. химии*, **22**, 27 (1948)
5. А.П.Алдушин, В.Д.Луговой, А.Г.Мержанов, Б.И.Хайкин. *Докл. АН СССР*, **243**, 1437 (1978)
6. А.Г.Мержанов, Б.И.Хайкин. *Теория волн горения в гомогенных средах*. ИСМАН, Черноголовка, 1992

7. А.Г.Мержанов, А.С.Рогачев, А.Е.Сычев. *Докл. АН*, **362**, 217 (1998)
8. С.Г.Вадченко, И.А.Филимонов. *Физика горения и взрыва*, **352**, 47 (1999)
9. А.Г.Мержанов. *Твердотопливное горение*. ИСМАН, Черноголовка, 2000
10. V.V.Zakorzhevskii, I.P.Borovinskaya. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **9**, 171 (2000)
11. И.П.Боровинская. *Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса*. Территория, Черноголовка, 2003
12. А.Е.Сычев, А.Г.Мержанов. *Успехи химии*, **73**, 157 (2004)
13. А.Г.Мержанов. *Неизотермические явления и процессы*. ИСМАН, Черноголовка, 2006
14. С.М.Hertzfeld, А.М.Bass. *Sci. Am.*, **197**, 90 (1957)
15. Ю.Е.Володин, В.В.Барелко, П.И.Хальзов. *Докл. АН СССР*, **234**, 1108 (1977)
16. Н.М.Чечило, Н.С.Ениколопян. *Докл. АН СССР*, **214**, 1131 (1974)
17. Б.Б.Ханукаев, М.А.Кожушнер, Н.С.Ениколопян. *Докл. АН СССР*, **214**, 625 (1974)
18. С.П.Давтян, Н.Ф.Сурков, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопян. *Докл. АН СССР*, **232**, 379 (1977)
19. С.П.Давтян, В.П.Жирков, С.А.Вольфсон. *Успехи химии*, **53**, 251 (1984)
20. J.A.Pojman, D.I.Fortenberry, V.M.Ilyashenko. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **6**, 355 (1997)
21. Vit.Volpert, V.I.Volpert, V.Ilyashenko, J.Pojman. *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 1655 (1998)
22. С.П.Давтян, А.О.Тоноян, А.А.Радугина, Д.С.Давтян, А.Ф.Абросимов, В.И.Савченко. *Высокомол. соединения, Сер. А*, **41**, 232 (1999)
23. Y.A.Chekanov, J.A.Pojman. *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 2398 (2000)
24. С.П.Давтян, А.Э.Багдасарян, А.О.Тоноян, З.А.Карапетян, Д.С.Давтян, А.Ф.Абросимов, В.И.Савченко. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **42**, 1851 (2000)
25. С.А.Spade, V.A.Volpert. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 641 (2000)
26. С.А.Spade, V.A.Volpert. *Macromol. Theor. Simul.*, **9**, 26 (2000)
27. S.P.Davtyan, A.F.Hambartsumyan, D.S.Davtyan, A.O.Tonoyan, S.Hayrapetyan, S.H.Bagyan, H.S.Manukyan. *Eur. Polym. J.*, **38**, 2423 (2002)
28. N.S.Pujari, A.R.Vishwakarma, M.K.Kelkar, S.Ponrathnam. *e-Polymers*, 49 (2004)
29. S.Chen, J.Sui, L.Chen. *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 932 (2005)
30. Y.Qingzhi, S.Xintai, G.Changchun. *Progr. Chem.*, **17**, 1081 (2005)
31. S.Chen, J.Sui, L.Chen, J.A.Pojman. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 1670 (2005)
32. C.Nason, T.Roper, C.Hoyle, J.A.Pojman. *Macromolecules*, **38**, 5506 (2005)
33. Y.-y.Cui, J.-w.Yang, Z.-h.Zeng, Y.-l.Chen. *Chin. Polym. Bull. Part B*, (8), 44 (2006)
34. D.E.Devadoss, J.A.Pojman, V.A.Volpert. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 1261 (2006)
35. Д.С.Давтян, П.А.Пирумян, С.Э.Багян, А.О.Закарян, А.О.Тоноян, Т.Маир, С.П.Давтян. *Хим. журн. Армении*, **60**, 12 (2007)
36. Д.С.Давтян, П.А.Пирумян, С.Э.Багян, А.О.Закарян, А.О.Тоноян, Т.Маир, С.П.Давтян. *Хим. журн. Армении*, **60**, 405 (2007)
37. Y.A.Chekanov, D.Arrington, G.Brust, J.A.Pojman. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1209 (1997)
38. J.A.Pojman, W.Elcan, A.M.Khan, L.Mathias. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 227 (1997)
39. A.Tredici, R.Rechini, M.Morbidelli. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1117 (1998)
40. J.Szalay, I.Nagy, I.Banyai, G.Deak, G.Bazsa, M.Zsuga. *Macromol. Rapid. Commun.*, **20**, 315 (1999)
41. D.I.Fortenberry, J.A.Pojman. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 1129 (2000)
42. H.M.Wang, X.M.Tao, E.Newton, T.S.Chung. *Polym. J.*, **34**, 575 (2002)
43. S.Fiori, A.Mariani, L.Ricco, S.Russo. *e-Polymers*, 29 (2002)
44. S.P.Davtyan, A.O.Tonoyan, A.A.Tataryan, C.Schick. *Comp. Int.*, **13**, 535 (2006)
45. A.Tredici, R.Pechhini, A.Shlepevich, M.Mjrbidelli. *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 2629 (1998)
46. R.P.Washington, R.P.Steinbok. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7933 (2001)
47. N.S.Pujari, A.R.Vishwakarma, T.S.Pathak, A.M.Kotha, S.Ponrathnam. *Bull. Mater. Sci.*, **27**, 529 (2004)
48. B.McFarland, S.Popwell, J.A.Pojman. *Macromolecules*, **39**, 55 (2006)
49. T.Hu, Y.Fang, H.Yu, L.Chen. *Colloid Polym. Sci.*, **285**, 891 (2007)
50. А.О.Тоноян, Н.Н.Киракосян, А.З.Вардересян, С.П.Давтян. *Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. техн. наук*, **60**, 24 (2007)
51. X.Cai, S.Chen, L.Chen. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 2177 (2008)
52. S.P.Davtyan, A.O.Tonoyan, N.G.Lekishvili, Ch.Schick. In *Compounds and Materials with Specific Properties*. (Eds B.A.Howell, G.E.Zaikov). Nova Science Publ., Hauppauge, NY, 2008. P. 185
53. Y.Cui, J.Yang, Y.Zhan, Z.Zeng, Y.Chen. *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 97 (2008)
54. С.П.Давтян, А.А.Берлин, А.О.Тоноян, С.З.Раговина. *Рос. нанотехнол.*, **4**, 489 (2009)
55. А.А.Берлин, К.С.Минскер, К.М.Дюмаев. *Новые унифицированные энерго- и ресурсосберегающие высокопроизводительные технологии повышенной экологической чистоты на основе трубчатых турбулентных реакторов*. ОАО «НИИТЕХИМ», Москва, 1996
56. Х.С.Багдасарян. *Теория радикальной полимеризации*. Изд-во АН СССР, Москва, 1966
57. *Полимеризация виниловых мономеров*. (Под ред. Д.Хэма). Химия, Москва, 1973
58. К.Бемфорд, У.Барб, А.Дженкинс, П.Онион. *Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений*. Изд-во иностр. лит-ры, Москва, 1961
59. A.M.Worth. *Kinetics of Free Radical Polymerization*. Pergamon Press, New York, 1966
60. Дж.Оудиан. *Основы химии полимеров*. Мир, Москва, 1974
61. P.C.Niemenz. *Polymer Chemistry*. Marcel Dekker, New York, 1984
62. С.П.Давтян. *Неизотермические методы синтеза полимеров. I. Теория и практика процессов адиабатической полимеризации*. Асогик, Ереван, 2004
63. F.S.Dainton, K.J.Ivin. *Q. Rev. Chem. Soc.*, **12**, 61 (1958)
64. H.J.Sawada. *J. Macromol. Sci., Part C*, **3**, 313 (1969)
65. H.J.Sawada. *J. Macromol. Sci., Part C*, **5**, 151 (1970)
66. H.J.Sawada. *J. Macromol. Sci., Part C*, **11**, 257 (1974)
67. А.А.Берлин, С.А.Вольфсон. *Кинетический метод в синтезе полимеров*. Химия, Москва, 1973
68. А.О.Закарян, Д.С.Давтян, А.О.Тоноян, С.П.Давтян. *Хим. журн. Армении*, **59**, 5 (2006)
69. S.P.Davtyan, A.O.Tonoyan, N.H.Zakaryan. *Polymer*, **48**, 5146 (2007)
70. А.П.Алдушин, А.Г.Мержанов, Б.И.Хайкин. *Докл. АН СССР*, **204**, 1139 (1972)
71. А.П.Алдушин, Т.М.Мартемьянов, А.Г.Мержанов, Б.И.Хайкин, К.Г.Шкадинский. *Физика горения и взрыва*, **2**, 202 (1972)
72. А.С.Бабаджанян, Н.Ф.Сурков, А.С.Сегаль, В.Г.Жижин, С.П.Давтян. *Хим. физика*, **5**, 1421 (1986)
73. M.Bodenstein. W.Unger. *Z. Phys. Chem.*, **B**, **11**, 253 (1930)

74. Н.Н.Семенов. *Журн. физ. химии*, **17**, 187 (1943)
75. В.М.Саясов, А.Б.Васильев. *Журн. физ. химии*, **29**, 802 (1955)
76. В.М.Васильев А.О.Вольперт, С.И.Худяев. *Журн. вычисл. матем. матем. физ.*, **13**, 683 (1973)
77. М.И.Лебедев. *Математические проблемы химии. (Сб. науч. тр.)*. ВЦ СО АН СССР, Новосибирск, 1975. С. 47
78. К.Von Kirchner. *Macromol. Chem.*, **128**, 150 (1969)

ON PRINCIPAL APPROXIMATIONS IN THE THEORY OF FRONTAL RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS

S.P.Davtyan, A.A.Berlin, A.O.Tonoyan

State Engineering University of Armenia

105, Ul. Teryana, 375009 Yerevan, Armenia, Fax + 374(10)54–5843

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax + 7(499)137–6711

The principal approximations used in the theory of frontal polymerization of vinyl monomers are considered and the quantitative estimates of their applicability are given. It is shown that stationary state is met with rather high accuracy under frontal radical polymerization conditions. The effect of the polymer–monomer equilibrium on the limiting temperature of the thermal polymerization autowaves and the degree of conversion is considered. The temperature and conversion profiles for narrow and broad reaction zones are analyzed, and the results of studies dealing with the preparation and use of the criterial conditions of the quasi-stationary concentration principle in the theory of frontal radical polymerization are discussed.

Bibliography — 78 references.

Received 21st April 2009